

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 573 887 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93108847.0**

(51) Int. Cl.⁵: **C07D 301/12**

(22) Anmeldetag: **02.06.93**

(30) Priorität: **06.06.92 DE 4218765**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.12.93 Patentblatt 93/50

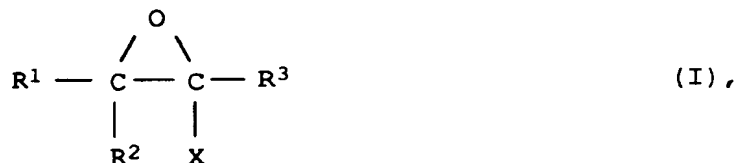
(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Horchler von Locquenghien, Klaus, Dr.**
Rehbachstrasse 40
W-6708 Neuhausen(DE)
Erfinder: **Hoelderich, Wolfgang, Prof. Dr.**
Mannheimer Strasse 18c
W-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Otfiring, Alfred, Dr.**
Im Roehrich 49
W-6702 Bad Duerkheim(DE)

(54) Verfahren zur Epoxierung von Olefinen mit Peroxiden und Titanzeolithen.

(57) Verfahren zur Herstellung von Oxiranen der allgemeinen Formel I



in der

X -COOH, -COOR⁴, -CN oder -OR⁴,

R¹, R², R³, R⁴ C₁- bis C₈-Alkyl, C₃- bis C₈-Cycloalkyl, Aryl und C₇- bis C₁₂-Aralkyl oder

R¹, R², R³ Wasserstoff bedeuten,

indem man Olefine der allgemeinen Formel II



in der X, R¹, R², R³ und R⁴ die oben genannten Bedeutungen haben, mit H₂O₂ und/oder organischen Peroxiden an Titanzeolithen bei Temperaturen von (-10) bis 180 °C und Drücken von 1 bis 100 bar umsetzt.

EP 0 573 887 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von funktionell substituierten Oxiranen aus den entsprechend substituierten Olefinen durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid und/oder organischen Peroxiden in Gegenwart von Titanzeolithen bei erhöhten Temperaturen.

Die Herstellung von Oxiranen durch Epoxidierung geeigneter Olefine wird in der Regel mit peroxidischem Sauerstoff durchgeführt, der in Form von Wasserstoffperoxid, organischen Peroxiden oder Persäuren zum Einsatz kommen kann. Sie kann nach B. Notari, Stud. Surf. Sci. Catal., 37, Seite 413 bis 425 (1987) sowie EP-A-230 949 und EP-A-315 247 hetero-genkatalytisch an Titanzeolithen als Katalysatoren durchgeführt werden.

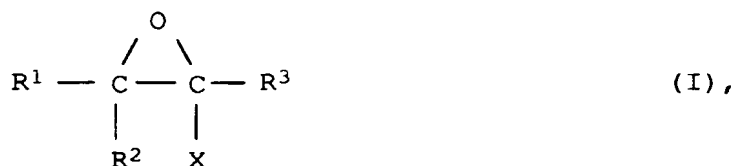
Aus der EP-A-110 119 ist ein Verfahren bekannt, wonach Propen in wäßriger Phase mit Wasserstoffperoxid an Titanzeolithen zu Propylenoxid epoxidiert werden kann. Die Oxidation gesättigter Kohlenwasserstoffe von C₂- bis C₁₈- mit H₂O₂ an Titanzeolithen ist aus der EP-A-376 453 bekannt.

Die in J. Inst. Chem. (India) 1983, 55, S. 159 beschriebene Epoxidierung von Acrylsäure unter Verwendung eines 3A Zeolithen erscheint recht ungewöhnlich, da dieses Material nur als Wasserfänger fungieren kann.

In EP-A-190 609 sind u.a. Umsetzungen von Allylestern der Acryl- und Methacrylsäure an Titanzeolithen beschrieben. Dabei zeigte sich, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen selektiv die Allyldoppelbindung epoxidiert wird, während die Doppelbindung des Michaelsystems nicht angegriffen wird.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zu entwickeln um konjugierte Doppelbindungen (Michealsysteme) zu epoxidieren.

Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von Oxiranen der allgemeinen Formel I



in der

X -COOH, -COOR⁴, -CN oder -OR⁴,

R¹, R², R³, R⁴ C₁- bis C₈-Alkyl, C₃- bis C₈-Cycloalkyl, Aryl und C₇- bis C₁₂-Aralkyl oder

R¹, R², R³ Wasserstoff bedeuten,

gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Olefine der allgemeinen Formel II



in der X, R¹, R², R³ und R⁴ die oben genannten Bedeutungen haben, mit H₂O₂ und/oder organischen Peroxiden an Titanzeolithen bei Temperaturen von (-10) bis 180 °C und Drücken von 1 bis 100 bar umsetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich wie folgt durchführen:

Die erfindungsgemäße Reaktion der Olefine II mit H₂O₂ und/oder organischen Peroxiden zu den Oxiranen I kann durch Kontakt mit Titanzeolithen bei Temperaturen von (-10) bis 180 °C, bevorzugt 0 bis 100 °C, besonders bevorzugt 20 bis 60 °C und Drücken von 1 bis 100 bar, bevorzugt 1 bis 30 bar diskontinuierlich oder kontinuierlich in einem "Batch"-Reaktor, Suspensionsreaktor oder einem Festbettreaktor ausgeführt werden, wobei man einphasig aber auch zweiphasig arbeiten kann.

Als organische Peroxide eignen sich beispielsweise organische Hydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid und Cyclohexylhydroperoxid.

Das Molverhältnis von H₂O₂ und/oder organischem Peroxid zum Olefin I liegt zwischen 0,2 : 1 bis 10 : 1, bevorzugt zwischen 0,5 : 1 bis 3 : 1, besonders bevorzugt zwischen 0,8 : 1 bis 2 : 1. Besonders vorteilhaft ist der Einsatz von wäßrigem H₂O₂.

Als Lösungsmittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt polare Verbindungen wie Wasseralkohole, Ketone, Ether, Glykole oder Carbonsäuren in Frage, deren Zahl der Kohlenstoffatome kleiner gleich 6 ist. Auch Lösungsmittelgemische können vorteilhaft eingesetzt werden. Insbesondere finden Wasser, Methanol, Butanol, tert.-Butanol, Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Essigsäure, Propionsäure und Glykol Verwendung. Aber auch unpolare Kohlenwasserstoffe lassen sich einsetzen als Lösungsmittel. Beispiele hierfür sind Cyclohexan, Xylol, Toluol und Benzol.

Wegen der gegebenenfalls bestehenden Temperaturempfindlichkeit sowohl der Olefine II als auch der erhaltenen Oxirane I, sollten die Reaktionsparameter nur in relativ engen Grenzen variiert werden.

Die Katalysatoren sind regenerierbar und lassen sich erneut einsetzen bzw. Ansätze können "batch"-weis mit ein und demselben Katalysator ohne Zwischenregenerierung durchgeführt werden.

Zeolithe sind kristalline Aluminosilikate, die eine hochgeordnete Struktur mit einem starren dreidimensionalen Netzwerk von SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern besitzen, die durch gemeinsame Sauerstoffatome verbunden sind. Das Verhältnis der Si- und Al-Atome zu Sauerstoff beträgt 1 : 2 (siehe Ullmans Encyclopädie d. techn. Chemie, 4. Auflage, Band 24, Seite 575 bis 578 (1983)). Die Elektrovalenz der Aluminium enthaltenden Tetraeder ist durch Einschluß von Kationen in den Kristall, z. B. eines Alkali- oder Wasserstoffions ausgeglichen. Ein Kationenaustausch ist möglich. Die Räume zwischen den Tetraedern sind vor der Dehydration durch Trocknen bzw. Calcinieren von Wassermolekülen besetzt.

Die Zeolithe werden zumeist in der aciden H-Form oder neutralen Alkali-Form angewendet. In den Zeolithen können anstelle von Aluminium auch andere Elemente, wie B, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb, Bi oder Be oder deren Gemische in das Gitter eingebaut werden, oder das Silicium kann durch ein anderes vierwertiges Element, wie Ge, Ti, Zr, Hf ersetzt werden.

Entsprechend ihrer Struktur werden Zeolithe in verschiedene Gruppen unterteilt. So bilden bei der Mordenit-Gruppe Ketten oder bei der Chabasit-Gruppe Schichten aus Tetraedern die Zeolith-Struktur, während sich bei der Faujasit-Gruppe die Tetraeder zu Polyedern ordnen, z.B. in Form eines Kubooktaeders, der aus Vierringen bzw. Sechsringen aufgebaut ist. Je nach Verknüpfung der Kubooktaeder, wodurch unterschiedlich große Hohlräume und Poren entstehen, unterscheidet man in Zeolithe vom Typ A, L, X oder Y.

Für das erfindungsgemäße Verfahren in Betracht kommende Molekularsiebe sind insbesondere Zeolithe aus der Mordenit-Gruppe Zeolithe vom Faujasit-Typ, z. B. Y-, X- oder L-Zeolithe. In diese Gruppe von Zeolithen gehören auch die sogenannten "ultrastabile" Zeolithe des Faujasit-Typs, d. h. dealuminierte Zeolithe. Verfahren zur Herstellung solcher Zeolithe sind beschrieben in "Catalysis by Zeolites" Band 5 aus "Studies in Surface Science and Catalysis" ed. B. Imelik et al. Elsevier Scientific Publishing Comp. 1980, S. 203 bis 210, und "Crystal Structures of Ultra-stable Faujasites", Advances in Chemistry Series Nr. 101, American Chemical Society Washington, DC, S. 266 bis 278 (1971), und in US-A-4 512 961.

Vorteilhaft verwendet man Zeolithe vom Pentasiltyp. Diese haben als Grundbaustein einen aus SiO_4 -Tetraedern aufgebauten Fünfring gemeinsam. Sie sind durch ein hohes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis gekennzeichnet sowie durch Porengrößen, die zwischen denen der Zeolithe vom Typ A und denen vom Typ X oder Y liegen.

Diese Zeolithe können verschiedene chemische Zusammensetzungen aufweisen. Es handelt sich hierbei um Almino-, Boro-, Eisen-, Beryllium-, Gallium-, Chrom-, Arsen-, Antimon- und Wismutsilikatzeolithe oder deren Gemische sowie Almino-, Boro-, Gallium- und Eisengerminatzeolithe oder deren Gemische. Der Aluminosilikatzeolith wird z.B. aus einer Aluminiumverbindung, vorzugsweise $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und einer Siliciumkomponente, vorzugsweise hochdisperses Siliciumdioxid in wäßriger Aminlösung, insbesondere in Polyaminen, wie 1,6-Hexandiamin- oder 1,3-Propandiamin- oder Triethylentetramin-Lösung mit oder insbesondere ohne Alkali- oder Erdalkalizusatz bei 100 bis 220 °C unter autogenem Druck hergestellt. Hierzu gehören auch die isotaktischen Zeolithe nach EP-A-34 727 und EP-A-46 504. Die erhaltenen Aluminosilikatzeolithe weisen je nach Wahl der Ausgangsstoffmengen ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 10 bis 40 000 auf. Derartige Aluminosilikatzeolithe kann man auch in etherischem Medium, wie Diethylenglykoldimethylether, in alkoholischem Medium, wie Methan bzw. 1,4-Butandiol oder in Wasser synthetisieren. Barosilikatzeolithe lassen sich in analoger Weise herstellen.

Eisensilikatzeolithe erhält man z. B. aus einer Eisenverbindung, vorzugsweise $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und einer Siliciumverbindung, vorzugsweise hochdisperses Siliciumdioxid in wäßriger Aminlösung, insbesondere 1,6-Hexandiamin, mit oder ohne Alkali- oder Erdalkalizusatz bei 100 bis 220 °C unter autogenem Druck.

Zu den verwendbaren siliciumreichen Zeolithen ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 10$) gehören auch die sog. ZSM-Typen, Ferrierit, NU-1 und Silicalit®, ein Molekularsieb, ein sog. Silica Polymorph.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind besonders vorteilhaft die Titanzeolithe mit MFI-Struktur.

Aus US-A-3 329 481 sind Materialien bekannt, bei denen im Silikatgitter anstelle des Si(IV) Titan als Ti(IV) sein soll. Diese Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ (vgl. Meier,

Olson, a.a.O), sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben beispielsweise in US-A-4 410 501, EP-A-311 983, US-A-4 666 692, DE-A-30 47 798 oder in BE-A-10 01 038. Titanhaltige Zeolithe mit anderen Strukturen kennt man aus EP-A-405 978. Außer Silizium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie Aluminium (DE-A-31 41 238) Gallium (EP-A-266 825), Bor (US-A-4 666 692) oder geringe Mengen an Fluor enthalten (EP-A-292 363).

5 Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen, sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im IR-Bereich bei etwa 950 cm^{-1} identifiziert werden können (DE-A-30 47 798) und sich damit von Alkalititanaten oder kristallinen und amorphen TiO_2 -Phasen unterscheiden.

10 Typischerweise stellt man die vorgenannten Titanzeolithe dadurch her, daß man eine wässrige Mischung aus einer SiO_2 -Quelle, einem Titandioxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base, wie etwa Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch unter Hinzufügen von Alkali in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum mehrerer Stunden oder weniger Tage umsetzt, wobei das kristalline Produkt entsteht. Dieses wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der organischen
15 Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselnden Anteilen mit vier-, fünf- oder sechsfacher Koordination vor (Behrens, et al.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, S. 678 bis 680). Zur Verbesserung des katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf das Titanzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß,
20 wie es etwa in EP-A-267 362 beschrieben wird. Der pulverförmige Titanzeolith muß nun abschließend unter Zusatz eines geeigneten inerten Binders in einem Formgebungsschritt verarbeitet werden, um ihn als Katalysator in einer handhabbaren Form verfügbar zu machen. Eine Methode hierzu wird in EP-A-200 260 aufgezeigt. DE-A-41 38 155 beschreibt die Kristallisation von Titansilikaten mit Zeolithstruktur durch eine hydrothermale Umsetzung einer SiO_2 -Quelle mit einer Titankomponente in Gegenwart wässriger Lösungen
25 von schwach konzentriertem Tetraalkylammoniumhalogeniden und zusätzlich Ammoniak. Dabei ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, daß man die entstehenden Titanzeolith-Kristalle in hoher Ausbeute direkt in Form plättchenförmiger, weitestgehend alkalifreier, großer Primärkristallite erhält, die aufgrund ihrer Teilchengröße ohne weitere Verformungsschritte als Katalysatoren zur Umsetzung organischer Moleküle und zwar insbesondere in Wirbelschicht-, Rieselbett- oder Suspensionsfahrweisen verwendet werden können.
30

Der Vorteil dieser letzteren Methode ist, daß man auf den Einsatz von teurem Tetrapropylammoniumhydroxid verzichten kann, wenn man stattdessen geringe Mengen billiger Tetrapropylammoniumhalogenide, beispielsweise Tetrapropylammoniumbromid verwendet, im folgenden als TPABr bezeichnet, und dabei ein molares Verhältnis von TPABr/ SiO_2 von 0,042 : 1 bis 0,2 : 1, vorzugsweise aber von 0,042 : 1 bis 0,15 : 1 in
35 der Reaktionsmischung einhält. Als vorteilhaft hat es sich gezeigt, daß man die Kristallisation der Titansilikate mit Zeolithstruktur hydrothermal bei Temperaturen von 100°C bis 250°C , besonders bei 120 bis 200°C und insbesondere bei 150°C bis 190°C durchführt. Dabei ist es angebracht, daß man dabei ein molares Verhältnis von, als wässrige Lösung eingesetztem Ammoniak, zu SiO_2 von 10 : 1 bis 1 : 1, besser von 6 : 1 bis 1,5 : 1 und besonders bevorzugt von 5 : 1 bis 3 : 1 einhält.

40 Katalytisch verwendbare Titansilikat-Zeolithe erhält man dadurch, daß man die Titankomponente in Form einer löslichen, wässrigen oder wässrig-alkoholischen Peroxotitanatverbindung in der vorbeschriebenen Weise bei der hydrothermalen Umsetzung der Reaktionsmischung zusetzt. Dies gelingt dadurch, daß man als molare Verhältnisse der Reaktionsmischung im Bereich von $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mit 10 bis 1500, und insbesondere von 10 bis 250, bevorzugt aber von 10 bis 100 arbeitet und/oder dabei eine Verdünnung von
45 $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ mit 0,07 bis 0,025, bevorzugt von 0,05 bis 0,04 beachtet.

Dieses alkalifreie Verfahren macht es möglich, daß darüber hinaus das Material nach einer Temperaturbehandlung bei 350 bis 600°C , bevorzugt bei 400 bis 550°C und insbesondere vorteilhafterweise bei 450 bis 500°C direkt und ohne zusätzlichen Ionenaustausch und insbesondere aufgrund der Kristallgröße von mehr als $1\text{ }\mu\text{m}$ und der plättchenförmigen Kristallform ohne weitere Formgebung in einer katalytisch
50 wirksamen Form vorliegt und als Katalysator verwendet werden kann.

Die so hergestellten, aminfreien Titansilikate mit MFI-Struktur verfügen in ihrem IR-Spektrum über eine charakteristische Bande bei 950 bis 960 cm^{-1} , wohingegen die noch das Tetrapropylammonium enthaltenden, aber ansonsten erfindungsgemäß hergestellten Titansilikate diese Bande erst nach einer Temperaturbehandlung bei 350 bis 600°C , insbesondere bei Temperaturen zwischen 450 und 550°C , aufweisen. Eine
55 Charakterisierung der Titansilikate ist auch über ihr spezifisches Röntgendiffraktogramm möglich, wobei die aminfreien Titansilikate ein der orthorhombischen MFI-Struktur entsprechendes Diffraktogramm haben.

Zeolithpulver kann man nach ihrer Herstellung einem Verformungsschritt unterwerfen. Hierdurch erhält man Formkörper unterschiedlicher Gestalt, Tabletten, Ringe, Stränge, Sterne, Kleeblattformen, etc. Zeolithe

können nach ihrer Isolierung, Trocknung bei 100 bis 160 °C, vorzugsweise 110 °C und Calciniierung bei 450 bis 550 °C, vorzugsweise 500 °C, mit einem Bindemittel im Verhältnis 90 : 10 bis 40 : 60 Gew.-% zu Strängen oder Tabletten verformt werden. Als Bindemittel eignen sich verschiedene Aluminiumoxide, insbesondere Boehmit, amorphe Aluminosilikate mit einem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis von 25 : 75 bis 90 : 5, insbesondere 75 : 25, Siliciumdioxid, insbesondere hochdisperses SiO₂, Gemische aus hochdisperssem SiO₂ und hochdisperssem Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ sowie Ton. Nach der Verformung werden die Extrudate der Preßlinge bei 110 °C/16 h getrocknet und bei 500 °C/16 h calciniert.

Die Substituenten X, R¹, R², R³ und R⁴ in den Verbindungen I und II haben folgende Bedeutungen:

X
-COOH,
-COOR⁴,
-CN,
-OR⁴,

R¹, R², R³, R⁴

- unabhängig voneinander
- C₁- bis C₈-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl und iso-Octyl, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, besonders bevorzugt Methyl und Ethyl,
- C₃- bis C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cyclooctyl, besonders bevorzugt Cyclopentyl und Cyclohexyl,
- Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 9-Naphthyl und Biphenyl, bevorzugt Phenyl,
- C₇- bis C₁₇-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₇-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl,

R¹, R², R³

- unabhängig voneinander
- Wasserstoff.

Als Edukte werden z.B. die nachfolgend genannten Carbonsäuren und Carbonsäurederivate eingesetzt: Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Methacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylcrotonat, Acrylnitril, Zimtsäuremethylester, etc. Oxirane sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität wertvolle Zwischenprodukte bei der Synthese zahlreicher Verbindungsklassen. Substituierte Oxirane wie z.B. Derivate der Glycidssäure können u.a. zu 2-Hydroxypropionsäurederivaten umgesetzt werden. Die Darstellung solcher Verbindungen sowie ihre Verwendung als Komplexbildner in Wasch- und Reinigungsmitteln ist z.B. in EP-A-287 846 beschrieben.

Beispiele

Beispiel 1

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Titansilikats mit MFI-Struktur, wie es nach dem Stand der Technik in EP-A-376 453 beschrieben ist, genannt Katalysator A.

30 ml Tetraethylorthotitanat wurden unter Rühren (300 U/min) innerhalb von 15 Minuten in 375 ml deionisiertes Wasser getropft, welches zuvor auf 2 °C abgekühlt wurde. Danach wurde mit 360 ml kalter Wasserstoffperoxidlösung (30 Gew.-%) versetzt, worauf sich eine orangerote Lösung bildete, die für die Dauer von 2 Stunden gerührt wurde. Danach wurden 625 ml wäßrige Tetrapropylammoniumhydroxidlösung (20-Gew.-%) und nach einer weiteren Stunde 100 g kolloidale Silicasol®-Lösung (40 Gew.-% SiO₂, Ludox AS®-40) zugegeben. Diese Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt, am nächsten Tag bei 80 °C unter Rühren (300 U/min) für die Dauer von 7 Stunden gekocht, in einen 2 l fassenden Druckrührbehälter eingefüllt und für die Dauer von 240 Stunden bei 175 °C zur Reaktion gebracht.

Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde abfiltriert, der Filterkuchen mehrmals mit deionisiertem Wasser neutralgewaschen, bei 120 °C über Nacht getrocknet und abschließend bei 550 °C in Luftatmosphäre kalziniert.

Bezogen auf eingesetztes SiO₂ betrug die Ausbeute an Titanzeolith 93 %. Nach dem Röntgenbeugungsmuster handelt es sich um reinen Titanzeolith vom Silikalittyp.

Beispiel 2 und 3

Dieses Synthesebeispiel beschreibt die Herstellung der Katalysatoren B und C durch Wechsel von Tetrapropylammoniumhydroxid zu Tetrapropylammoniumbromid unter gleichzeitiger Verwendung von Ammoniaklösung.

In einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Glaskolben werden 45,1 g deionisiertes Wasser auf 5 °C abgekühlt. Dazu tropft man innerhalb von 15 Minuten 6,9 g Tetraisopropylorthotitanat und 81,4 g Wasserstoffperoxidlösung (30 Gew.-%). Zu der entstandenen orangeroten Lösung fügt man 211 g einer Ammoniaklösung (25 Gew.-%) und läßt den entstandenen Ansatz sich über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Abschließend wird für die Dauer von 3 Stunden auf 80 °C unter Rühren erwärmt. Eventuell eintretender Gewichtsverlust wird durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Ammoniaklösung ausgeglichen.

Von dieser so vorbereiteten Lösung werden 156,8 g mit 56 g Tetrapropylammoniumhydroxidlösung (20 % in Wasser) und 52,8 g Ludox AS®-40 Silicasol innerhalb von 3 Minuten gemischt, in einen teflonausgekleideten Autoklavenbehälter eingefüllt und druckdicht verschlossen. Dies wird im folgenden als Katalysator B bezeichnet.

Weitere 156,5 g der eingangs vorbereiteten Lösung werden mit 14,7 g Tetrapropylammoniumbromid in 44,8 g Wasser und 53,1 g Ludox AS-40 Silicasol® innerhalb von 3 Minuten gemischt, in einen teflonausgekleideten Autoklavenbehälter eingefüllt, und druckdicht verschlossen. Dies wird im folgenden als Katalysator C (THN_{1,2}) bezeichnet.

Die Katalysatoren B und C werden getrennt voneinander bei einer Temperatur von 183 bis 185 °C innerhalb von 192 Stunden zur Reaktion gebracht. Die kristallinen Reaktionsprodukte werden abfiltriert, neutralgewaschen, getrocknet und an Luft bei 500 °C für die Dauer von 5 Stunden kalziniert.

Die Eigenschaften beider Ansätze sind nachfolgend in Tabelle 1 gegenübergestellt.

Tabelle 1

Katalysator	Ausbeute	Si/Ti molar	Kalium Gew.-%	Größe µm	Form
B	96 %	36	0,89	5	globulär
C	95 %	36	0,0012	26	plättchenförmig

Beispiel 4

Beschreibt die Herstellung von Katalysator D (THN₄) unter Verwendung einer pyrogenen Kieselsäure als Silicaquelle. In einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Glaskolben werden 45,2 g deionisiertes Wasser auf 5 °C abgekühlt. Dazu tropft man innerhalb von 15 Minuten 6,9 g Tetraisopropylorthotitanat und 81,5 g Wasserstoffperoxidlösung (30 Gew.-%). Zu der entstandenen orangeroten Lösung fügt man 211,0 g einer Ammoniaklösung (25 Gew.-%) und läßt den entstandenen Ansatz sich über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Abschließend wird für die Dauer von 3 Stunden auf 80 °C unter Rühren erwärmt. Eventuell eintretender Gewichtsverlust wird durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Ammoniaklösung ausgeglichen. Die so hergestellte Lösung wird mit 14,7 g Tetrapropylammoniumbromid, 75,5 g Wasser und 22,1 g Aerosil®-200 (pyrogene Kieselsäure) in einen Stahlautoklaven eingefüllt.

Im Laufe von 168 Stunden bei einer Temperatur von 185 °C wird die Reaktionsmischung umgesetzt, nach dem Abkühlen das kristalline Produkt abfiltriert, neutralgewaschen, getrocknet und bei 500 °C innerhalb 5 Stunden in Luftatmosphäre kalziniert.

Das Produkt zeigt das typische Röntgendiffraktogramm des TS-1 Titansilikalits. Die Kristalle haben eine gleichförmige Größe von ca. 8 µm mit einem plättchenförmigem Habitus (vgl. Abb. 4). Die IR-Aufnahme der Probe zeigt deutlich eine scharfe Bande bei 960 cm⁻¹ (vgl. Abb. 5). Die chemische Analyse ergibt ein molares Verhältnis im Produkt von Si/Ti = 37,7. Die Verunreinigungen durch Alkali betrugen nur 0,0015 Gew.-% Natrium und 0,0045 Gew.-% an Kalium. Bezogen auf eingesetztes SiO₂ ergab sich eine Ausbeute an kristallinem, kalzinierten Produkt von 90,3 %.

Die mit diesen Katalysatoren durchgeführten Umsetzungen sind in den nachfolgenden Beispielen aufgelistet.

Beispiel 1 bis 20

Die Reaktionen werden "batch"weise in einem gläsernen Rührautoklaven mit getöntem Glas (Volumen 250 ml) durchgeführt. Das Edukt wird im Lösungsmittel gelöst und zusammen mit dem Katalysator unter Rühren auf Reaktionstemperatur gebracht (vgl. Tabelle 2). Dann wird mit einer Pumpe die Peroxidlösung in 15 min zudosiert und anschließend die in Tabelle 2 genannte Zeit weitergerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird der Katalysator abfiltriert und die Lösung durch GC analysiert. In den Lösungen konnte kein Peroxid mehr nachgewiesen werden. Als Nebenprodukt trat manchmal wenig der entsprechenden α -Hydroxyverbindung auf (also z.B. beim Einsatz von Acrylsäuremethylester 2-Hydroxypropionsäuremethylester).

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Umsetzung von Acrylsäuremethylester mit H₂O₂ zu Glycidssäuremethylester

Beispiel	Katalysator	Lösungsmittel	Edukt- menge	30 %ige H ₂ O ₂	Temp. °C	Druck bar	Zeit h	Umsatz Edukt	Umsatz H ₂ O ₂	Selektivität Produkt
1	1,5 g THN ₁₂	10 g MeOH	5 g	3,4 ml	20	1	4	3,7 %	100 %	87,5 %
2	1,5 g THN ₁₂	10 g MeOH	5 g	3,4 ml	40	1	4	12,1 %	100 %	99,9 %
3	1,5 g THN ₁₂	10 g MeOH	5 g	3,4 ml	60	1	4	15,9 %	100 %	88,9 %
4	1,5 g THN ₁₂	10 g MeOH	5 g	3,4 ml	60	1	12	12,7 %	100 %	52,8 %
5	1,5 g THN ₁₂	10 g MeOH	5 g	3,4 ml	50	1	4	19,1 %	100 %	96,4 %
6	1,5 g THN ₁₂	10 g MeOH	5 g	3,4 ml	50	1	12	10,8 %	100 %	70,6 %
7	1,5 g THN ₁₂	10 g MeOH	5 g	15 ml	40	1	4	13,7 %	100 %	99,9 %
8	1,5 g THN ₁₂	10 g MeOH	5 g	15 ml	50	1	4	39,5 %	100 %	97,7 %
9	4,5 g THN ₁₂	30 g CH ₃ OH	15 g	18 ml	50	1	4	17,1 %	100 %	96,5 %
10	3 g THN ₁₂	10 g CH ₃ OH	5 g	6 ml	50	1	4	36,9 %	100 %	91,0 %
11	5 g THN ₁₂	10 g CH ₃ OH	5 g	15 ml	50	1	4	78,7 %	100 %	81,0 %
12	1,5 g THN ₁₂	7 g CH ₃ OH 10 g H ₂ O	5 g	6 ml	45	1	4	20,7 %	100 %	99,9 %
13	5 g THN ₁₂	10 g CH ₃ OH	5 g	15 ml	45	1	4	53,8 %	100 %	76,1 %
14	1,5 g THN ₁₂	10 g Aceton	5 g	6 ml	50	1	4	22,5 %	100 %	86,5 %
15	1,5 g THN ₄	10 g CH ₃ OH	5 g	3,4 ml	60	1	4	16,5 %	100 %	90,8 %
16	1,5 g THN ₄	10 g CH ₃ OH	5 g	6 ml	40	1	4	12,7 %	100 %	100 %

Beispiel	Katalysator	Lösungsmittel	Edukt- menge	30 %ige H ₂ O ₂	Temp. °C	Druck bar	Zeit h	Umsatz Edukt	Umsatz H ₂ O ₂	Selektivität Produkt
17	1,5 g THN ₄	10 g CH ₃ OH	5 g	15 ml	40	1	4	20,6 %	100 %	98,6 %
18	1,5 g THN ₄	10 g CH ₃ OH	5 g	15 ml	50	1	4	23,5 %	100 %	98,2 %
19	5 g THN ₄	10 g CH ₃ OH	5 g	15 ml	5	1	4	77,6 %	100 %	72,9 %
20	1,5 g THN ₄	7 g CH ₃ OH 10 g H ₂ O	5 g	6 ml	45	1	4	19,5 %	100 %	91,9 %

THN₄ = Kat. D (Bsp. 4)

THN₁₂ = Kat. C (Bsp. 3)

55 Beispiel 21 und 22

Die Epoxidierung von Grotensäuremethylester bei 50°C führt zum gewünschten Produkt mit 97 % Selektivität bei 4,5 % Umsatz Edukt und 100 % Umsatz H₂O₂ am Katalysator THN₁₂ (Beispiel 21). Am

Katalysator THN_4 (Beispiel 22) sind bei 40 °C die Werte 62,8 % Selektivität bei 3,1 % Umsatz Edukt und vollständigem H_2O_2 -Umsatz. Bei diesen Versuchen beträgt die Katalysatormenge 1,5 g, die Eduktmenge 5,0 g, die Methanolmenge 10 g, die H_2O_2 (30 %ig)-Menge 3,4 ml und die Reaktionszeit 4 h.

5 Beispiel 23 bis 25

Die Epoxidierung von Methacrylsäuremethylester bei 50 °C an Katalysator THN_{12} (Beispiel 23) führt zum gewünschten Produkt mit 90,8 % Selektivität bei 6,5 % Umsatz Edukt und vollständigem H_2O_2 -Umsatz. Bei 40 °C werden 62,4 % Selektivität bei 3,9 % Eduktumsatz gefunden (Beispiel 24). Wird die
 10 Reaktion bei 40 °C an THN_4 (Beispiel 25) ausgeführt, so wird das Oxiran mit 71,8 % Selektivität bei 4,6 % Edukt- und 100 % H_2O_2 -Umsatz gebildet.

Bei diesen Versuchen beträgt die Katalysatormenge 1,5 g, die Eduktmenge 5,0 g, die Methanolmenge 10 g, die H_2O_2 (30 %ig)-Menge 3,4 ml und die Reaktionszeit 4 h.

15 Beispiel 26

Der Katalysator THN_{12} wird mehrmals hintereinander für die Umsetzung von Acrylsäuremethylester im batch-Verfahren eingesetzt. Die Bedingungen sind 4,5 g Katalysator, 30 g CH_3OH , 15 g Edukt, 18 ml 30%ige H_2O_2 , 50 °C, 1 bar und 4 h Laufzeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Der H_2O_2 -
 20 Umsatz ist immer vollständig.

Tabelle 3

25	Ansatz	1	2	3	4	5	6
	Umsatz Edukt	18,5	18,5	15,8	18,6	18,6	18,6
	Selektivität	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Oxiranen der allgemeinen Formel I

35



40

in der

45 X $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}^4$, $-\text{CN}$ oder $-\text{OR}^4$,
 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ C_1 - bis C_8 -Alkyl, C_3 - bis C_8 -Cycloalkyl, Aryl und C_7 - bis C_{12} -Aralkyl oder
 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ Wasserstoff bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß man Olefine der allgemeinen Formel II

50



55

in der X, R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben genannten Bedeutungen haben, mit H_2O_2 und/oder organischen Peroxiden an Titanzeolithen bei Temperaturen von (-10) bis 180 °C und Drücken von 1 bis 100 bar umgesetzt.

EP 0 573 887 A2

2. Verfahren zur Herstellung von Oxiranen I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Titanzeolithe mit Pentasilstruktur verwendet.
3. Verfahren zur Herstellung von Oxiranen I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die
5 Umsetzung bei Temperaturen von 0 bis 100 °C und Drücken von 1 bis 30 bar durchführt.
4. Verfahren zur Herstellung von Oxiranen I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die
10 Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis 60 °C und Drücken von 1 bis 30 bar durchführt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 573 887 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93108847.0**

(51) Int. Cl.⁵: **C07D 301/12**

(22) Anmeldetag: **02.06.93**

(30) Priorität: **06.06.92 DE 4218765**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.12.93 Patentblatt 93/50

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

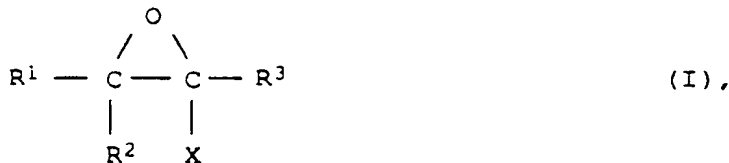
(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **09.03.94 Patentblatt 94/10**

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Horchler von Locquenghien, Klaus, Dr.**
Rehbachstrasse 40
W-6708 Neuhausen(DE)
Erfinder: **Hoelderich, Wolfgang, Prof. Dr.**
Mannheimer Strasse 18c
W-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Ottring, Alfred, Dr.**
Im Roehrich 49
W-6702 Bad Duerkheim(DE)

(54) Verfahren zur Epoxierung von Olefinen mit Peroxiden und Titanzeolithen.

(57) Verfahren zur Herstellung von Oxiranen der allgemeinen Formel I



in der

X -COOH, -COOR⁴, -CN oder -OR⁴,
R¹, R², R³, R⁴ C₁- bis C₈-Alkyl, C₃- bis C₈-Cycloalkyl, Aryl und C₇- bis C₁₂-Aralkyl oder
R¹, R², R³ Wasserstoff bedeuten,

indem man Olefine der allgemeinen Formel II



in der X, R¹, R², R³ und R⁴ die oben genannten Bedeutungen haben, mit H₂O₂ und/oder organischen Peroxiden an Titanzeolithen bei Temperaturen von (-10) bis 180 °C und Drücken von 1 bis 100 bar umgesetzt.

EP 0 573 887 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 10 8847

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
D,A	EP-A-0 190 609 (ENICHEM SINTESI S.P.A.) * das ganze Dokument, insbesondere Beispiele 2 und 3 * ---	1-4	C07D301/12
D,A	EP-A-0 100 119 (ANIC S.P.A.) * das ganze Dokument * ---	1-4	
A	US-A-3 651 136 (G. FOULDS) * das ganze Dokument, insbesondere Beispiel 1 * -----	1-4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C07D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12. Januar 1994	Prüfer ALLARD, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)